

0- 775319

На правах рукописи

ШАРИПОВ ЭДУАРД НАВИСОВИЧ

**ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ  
МАЛЕИНИЗИРОВАННЫХ ПОЛУПРОДУКТОВ СИНТЕЗА ИЗОПРЕНА  
ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ КОНФЕКЦИОННЫХ СВОЙСТВ  
ШИННЫХ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ**

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Казань – 2009

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Казанский государственный технологический университет» (ГОУ ВПО «КГТУ») и в ООО «Фосфорос»

Научный руководитель: кандидат технических наук  
Охотина Наталья Антониновна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
Потапов Евгений Эдуардович

доктор химических наук  
Ключников Олег Романович

Ведущая организация: Научно-технический центр «НИИШП»,  
г. Москва

Защита состоится 18 марта 2009 г. в 11<sup>30</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.01 при ГОУ ВПО «Казанский государственный технологический университет» по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68 (зал заседаний Ученого совета)

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Казанского государственного технологического университета

Автореферат разослан 17 февраля 2009 г.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000506675

Ученый секретарь  
диссертационного совета

*Черезова*

Е.Н. Черезова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы:

Особенностью технологического процесса изготовления радиальных шин является требование повышенной конфекционной клейкости полуфабрикатов для обеспечения хорошего дублирования всех деталей шин. Монолитность покрышки в «сыром» виде влияет не только на уровень бездефектности покрышки, но и на эксплуатационные характеристики и общую работоспособность шин.

Для придания высокой конфекционной клейкости полуфабрикатам и сохранения ее при выложке заготовок перед операциями сборки можно покрывать поверхность полуфабрикатов клеем, то есть раствором резиновой смеси определенного состава в бензине, либо вводить в состав резиновых смесей специальные ингредиенты – повысители клейкости. Основным недостатком первого способа является повышение пожароопасности на участках шприцевания заготовок элементов покрышек и их сборки и ухудшение общей экологической обстановки на предприятии. Поэтому наиболее предпочтительным в мировой шинной промышленности является второй способ с использованием повысителей клейкости.

В отечественной шинной промышленности нет достаточно эффективных повысителей клейкости на основе собственного сырья. Широко применяется канифоль сосновая, однако непостоянство свойств канифоли, зависящих от места и сезона сбора сосновой живицы, приводит к разбросу свойств резиновых смесей. Хорошие показатели конфекции достигаются при достаточно высоких дозировках канифоли, что приводит к выцвету избытка на поверхность заготовок и требует применения бензина или разбавленного клея для снятия слоя перед сборкой. Кроме того, при использовании канифоли в процессе подготовки ее к дозированию на линиях автоматической развески необходимо брикеты канифоли раздробить и пересыпать каолином или мелом для исключения слипания частиц раздробленного продукта.

На зарубежном рынке сырья имеется более широкий выбор повысителей клейкости: алифатические смолы типа Eskores, получаемые при регулируемой иницированной полимеризации углеводов фракций  $C_5$ , различные алкил-фенолформальдегидные смолы типа октофор N, Rebitak, корезин. Отечественные нефтеполимерные смолы (НПС) на основе углеводов  $C_5$ - $C_9$  не обеспечивают необходимый уровень конфекционной клейкости. Производство смол из продуктов углепереработки сокращено. Поэтому проблема создания и появления на российском рынке нового эффективного повысителя клейкости весьма актуальна. Настоящая работа проведена по заказу крупнейшего производителя радиальных шин ОАО «Нижекамскшина».

**Цель работы.** Разработка технологии синтеза нового ингредиента для повышения конфекционных свойств резиновых смесей (повысителя клейкости резиновых смесей) на основе отечественного сырья и внедрение его в действующее производство ОАО «Нижекамскшина».

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- разработка условий стабилизации состава исходного сырья для обеспечения постоянства свойств углеводородной смолы Пикар;
- разработка технологии синтеза углеводородной смолы Пикар;
- теоретический расчет и экспериментальное определение параметра растворимости смолы Пикар и оценка ее совместимости с каучуками общего назначения;
- определение эффективности действия смолы Пикар как повысителя клейкости в рецептурах резиновых смесей различного назначения;
- расширенные и производственные испытания повысителя клейкости в ОАО «Нижекамскшина» и других предприятиях резиновой промышленности.

**Научная новизна.** Впервые на основе малеинового ангидрида и полупродуктов получения изопрена через изобутилен и формальдегид синтезированной углеводородная смола Пикар, повышающая конфекционную клейкость резиновых смесей и не уступающая по эффективности наиболее известным добавкам, применяемым в шинной промышленности. Определены расчетный и экспериментальный параметры растворимости смолы Пикар, оценена ее совместимость с каучуками общего назначения, показана возможность применения небольших (1-2 мас. ч.) дозировок для достижения высокого уровня конфекционных свойств резиновых смесей для различных деталей радиальных покрышек.

**Практическая ценность.** На базе доступного сырья разработана технология получения отечественного повысителя клейкости резиновых смесей в удобной для транспортировки и применения выпускной форме. Новый ингредиент резиновых смесей – смола Пикар – внедрен в действующее производство различных деталей радиальных шин в ОАО «Нижекамскшина» взамен канифоли сосновой с экономическим эффектом около 10,5 млн. руб ежегодно. Продолжается внедрение продукта на других предприятиях отрасли.

**Апробация работы и публикации:** Результаты работы докладывались на XI международной конференции студентов (Казань, 2005), Международной химической ассамблее ICA-2006 и научно-практической конференции «Полимерные материалы XXI века» (Москва, 2006), XIII международной научно-практической конференции «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технология - 2007» (Москва, 2007), XVIII Менделеевском Съезде по общей и прикладной химии (Москва, 2007), XII Международной конференции студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка ВМС» – VI Кирпичниковские чтения (Казань, 2008).



По материалам диссертации опубликовано 8 печатных работ (2 статьи, 2 материала конференций, 4 тезиса докладов конференций).

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы и Приложений. Работа содержит 134 стр., 25 таблиц, 20 рисунков, 3 Приложения. Список литературы включает 92 наименования.

Автор приносит глубокую благодарность профессору Вольфсону С.И., коллективам ООО «Фосфорос» и ЦЗЛ ОАО «Нижекамскшина» за помощь в определении направления исследования, проведении экспериментов, обсуждении и внедрении результатов работы.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

### **Разработка технологии получения смолы Пикар**

Для получения новой технологической добавки, повышающей конфекционные свойства резиновых смесей шинного назначения, на основе доступного отечественного сырья использована возможность взаимодействия малеинового ангидрида (МА) с компонентами побочных продуктов синтеза изопрена через изобутилен и формальдегид.

Исходным сырьем для синтеза смолы Пикар является жидкий товарный продукт абсорбент 50/370 (50°C – температура начала кипения, 370° – конца кипения). Из-за наличия в абсорбенте значительного количества легколетучих фракций (от 30 до 45%) взаимодействие с МА сопровождается сильным вспениванием реакционной массы и большими потерями МА. Кроме того, непостоянство состава сырья не может обеспечить постоянство качества конечного продукта, поэтому, прежде всего, необходимо было решить проблему стабилизации состава сырья для синтеза смолы Пикар

Для этого были проведены исследования по установлению состава абсорбента 50/370 на масс-спектрометре МАТ-212 фирмы «Finnigan» с ионизацией методом электронного удара при прямом вводе пробы. При фракционировании наблюдалась легколетучая фракция, испаряющаяся до температуры 120°C, и менее летучая часть, испаряющейся при температуре выше 120°C. Анализ масс-спектров электронной ионизации показал наличие несколько сотен молекулярных и осколочных ионов, принадлежащих компонентам исследуемых фракций самого различного состава.

Нас интересовал не столько состав фракций, который достаточно изучен и отражен в имеющейся литературе, сколько степень изменения молекулярной массы при длительном прогреве абсорбента, поскольку это влияет на вязкость системы, важную для дальнейшей переработки.

Как и следовало ожидать, при прогреве образца выше 100°C в масс-спектрах понизилась интенсивность пиков невысокой массы и увеличилась интенсивность пиков ионов с более высокой молекулярной массой (с  $m/z$  от 234 до 600). Такие пики могут принадлежать только продуктам распада олигомерных линейных, разветвленных и циклических производных изопрена и других углеводородов и продуктам их взаимодействия с формальдегидом. Присутствуют также пики масс-спектра с молекулярной массой свыше 600 (до 1800), которые могут принадлежать полициклическим соединениям и производным диоксановых спиртов.

На основании полученных данных была разработана технология подготовки сырья для получения смолы Пикар, обеспечивающая достаточную для перекачки вязкость и нормируемое содержание легколетучих компонентов. Кроме того свойства сырья характеризуются величиной йодного числа (ЙЧ – не менее 180 г  $J_2$  /100 г продукта по бромид-броматному методу) и кислотного числа (КЧ – не более 5 мг КОН/г продукта).

Линейные, разветвленные и циклические производные изопрена и других углеводородов и продукты их взаимодействия с формальдегидом могут реагировать с малеиновым ангидридом, участвуя в реакциях присоединения, соолигомеризации, диенового синтеза и способствуя образованию олигомеров самой различной структуры и молекулярной массы.

При разработке способа синтеза смолы Пикар нами использовано термическое инициирование реакции с МА. Первоначально в качестве исходного продукта использовался непосредственно абсорбент 50/370, и при этом для получения смолообразных застывающих продуктов необходимо было загружать не менее 20-25% мас. малеинового ангидрида и проводить длительное нагревание реакционной массы. Присутствие значительного количества легколетучих компонентов затрудняло регулирование температуры за счет вспенивания, приводило к большим потерям малеинового ангидрида и, соответственно, низкому выходу (40-45%) продукта и большим энергозатратам, связанным с длительным нагреванием.

При использовании подготовленного сырья подбирались условия, при которых происходило бы полное исчерпание МА, а температура каплепадения готового продукта была бы не ниже 90-95°C, поскольку измельченные смолы с таким показателем не слеживаются при хранении, транспортировке и применении. При синтезе в подготовленное сырье, нагретое до 120°C, небольшими порциями, чтобы избежать резкого подъема температуры, подавался МА в количестве от 1 до 20% мас. Затем температура реакционной массы повышалась до 180-220°C, время синтеза варьировалось от 3 до 10 часов. В течение синтеза отбирались пробы для определения температуры каплепадения в зависимости от исследуемого параметра.

Параллельно проводились анализы газовой фазы над реакционной смесью и водной вытяжки на кислотность для установления степени истощения малеинового ангидрида.

На рис. 1.1 и 1.2 представлены зависимости температуры каплепадения образцов смолы Пикар от условий синтеза.

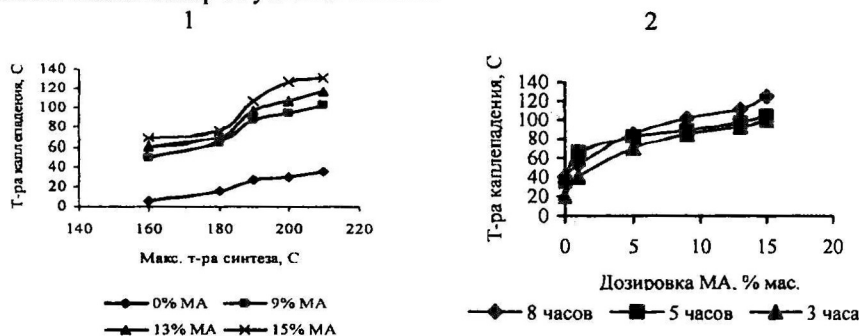


Рис. 1. Зависимость температуры каплепадения образцов смолы Пикар от дозировки малеинового ангидрида и:

рис. 1.1 – максимальной температуры синтеза и (время синтеза 5 часов);  
рис. 1.2 – времени синтеза (т-ра синтеза 120-190°C)

Установлено, что при длительном нагревании при температуре до 180°C и любой дозировке МА получатся жидкие или легкоплавкие продукты с температурой каплепадения ниже 70°C. Продукты с более высокой температурой каплепадения можно получить только при длительном прогреве реакционной массы при температуре 190-200°C. Смолы с высокой температурой каплепадения можно получить при введении в реакцию не менее 9% мас. малеинового ангидрида и времени синтеза 3-5 часов.

Также было установлено, что полное истощение МА происходит через 2-3 часа перемешивания при его небольших дозировках (не более 9 % мас.). При вводе 13-15% мас. МА его полное расходование достигается, если процесс перемешивания продолжается в течение 3-5 часов при максимальной температуре синтеза не ниже 190°C. Параллельно с разработкой условий синтеза проводилась оценка эффективности действия продуктов в резиновых смесях, и было найдено, что наилучший комплекс свойств смесей и вулканизаторов обеспечивают смолы, полученные при введении в реакцию не менее 13% мас. МА. Это и определило оптимальную дозировку малеинового ангидрида.

Для установления и подтверждения факта вхождения МА в состав смолы определялись йодные и кислотные числа конечных продуктов, полученных на основе подготовленного сырья с  $\text{ЙЧ} \approx 130 \text{ г } \text{I}_2 / 100 \text{ г}$  и  $\text{КЧ} \approx 3 \text{ мг КОН} / \text{г}$  и различной дозировкой малеинового ангидрида (рис. 2.1 и 2.2.)

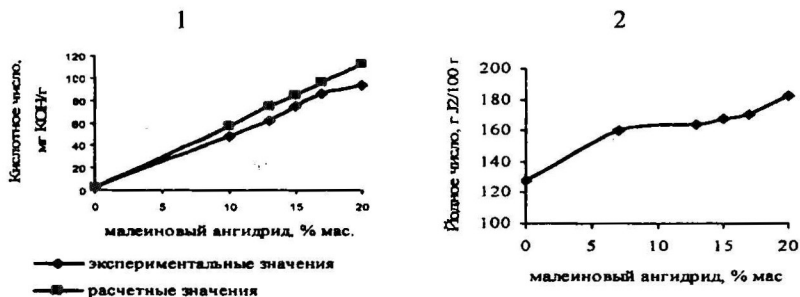


Рис. 2. Влияние дозировки МА на величину йодного числа (рис. 2.1) и величину кислотного числа (рис. 2.2) образцов смолы Пикар (т-ра синтеза 120-190°C, время синтеза 3 часа)

Как видно из представленной на рис. 2.1 зависимости экспериментальных и расчетных величин КЧ образцов смолы Пикар от введенного количества малеинового ангидрида, наблюдается практически пропорциональная зависимость между КЧ и количеством МА, введенным в образец. Совпадение экспериментальных и расчетных значений КЧ в пределах ошибки опыта позволяет предположить, что происходит эквимолекулярное присоединение МА с преимущественным раскрытием пятичленного кольца с образованием одной карбоксильной группы.

Увеличение дозировки МА от 9 до 15% мас. (рис. 2.2) мало изменяет величину йодного числа (до 160-180 г  $\text{I}_2 / 100 \text{ г}$ ), поскольку при взаимодействии с малеиновым ангидридом происходит как расходование, так и образование новых двойных связей.

Методом ИК-спектроскопии подтверждено вхождение МА в структуру смолы Пикар с образованием новых функциональных групп, а хромато-масс-спектрометрия показала наличие соединений большой молекулярной массы, в том числе и частично сшитого строения, и отсутствие свободного МА.

Проведенные исследования позволили разработать технологическую схему (рис.3) и оптимальные условия синтеза смолы Пикар, обеспечивающие получение стабильного продукта с температурой каплепадения не ниже 95°C в виде небольших чешушек, не слипающихся при хранении и транспортировке.



### Оценка параметра растворимости смолы Пикар и ее совместимости с каучуками общего назначения

Неоднородность макромолекулярного состава при использовании комбинаций каучуков в шинных резинах требует введения в состав резиновых смесей нескольких добавок, каждая из которых может в той или иной степени влиять на улучшение перерабатываемости, клейкости, каркасности и других свойств. Поэтому велика вероятность улучшения свойств композиций при использовании смесевых пластификаторов и мягчителей.

Такой смесевой добавкой можно считать и смолу Пикар, поскольку она содержит линейные и циклические олигомеры различной структуры, молекулярной массы и функциональности и может проявлять действие мягчителя, сочетающееся с повышением клейкости резиновых смесей. Поэтому нами проведена работа по оценке совместимости смолы Пикар с основными каучуками общего назначения. Для этого предварительно были найдены расчетный и экспериментальный параметры растворимости смолы Пикар. Поскольку точное строение и состав молекул смолы Пикар невозможно установить, нами были рассчитаны параметры растворимости наиболее вероятных компонентов смолы Пикар. Для расчета использовалось уравнение  $\delta^2 = \Sigma \Delta E_i^* / N_A \cdot \Sigma \Delta V_i$ , где  $\Sigma \Delta E_i^*$  - суммарная величина энергии когезии,  $\Sigma \Delta V_i^*$  - суммарная величина Ван-дер-ваальсовых объемов отдельных атомов и групп,  $N_A$  - число Авогадро. Значения инкрементов энергии когезии и объемов известны для многих групп атомов, атомных группировок и межмолекулярных взаимодействий, что позволило найти искомые величины для каждого фрагмента структуры смолы Пикар и рассчитать значения параметров растворимости.

Найдено, что значения параметров растворимости углеводородных фрагментов находятся в пределах 14,3-14,6 (МДж/м<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>, а для диоксановых производных и структур со звеньями присоединившегося малеинового ангидрида характерны более высокие значения - 20-22 (МДж/м<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>. При превращении этих звеньев и образуются карбоксилатные группы, обеспечивающие свойства смолы Пикар как повысителя клейкости резиновых смесей.

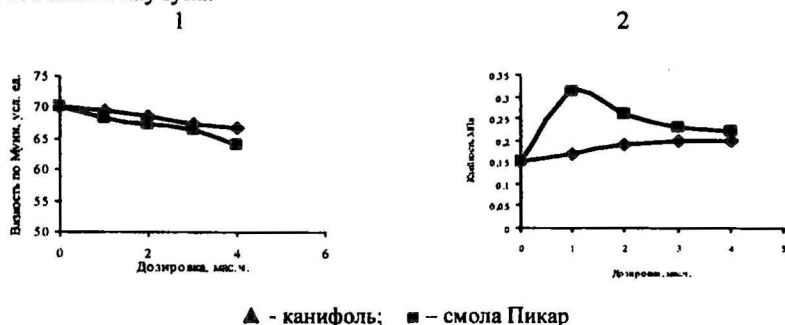
Для экспериментального определения параметра растворимости смолы Пикар был применен косвенный метод Хансена с использованием концепции трехмерного параметра растворимости: была исследована растворимость смолы в 25 растворителях различной природы с известными дисперсионной, полярной и водородной составляющими общего параметра растворимости. По результатам были построены плоскостные модели области растворимости в разных координатах, найден радиус сферы растворимости смолы Пикар и его координаты. По координатам центра и выражению  $\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2$  рассчитан общий параметр растворимости  $\delta = 17,6$  (МДж/м<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>.

Экспериментально найденное значение  $\delta$  практически равно среднеарифметическому расчетных значений. Это может являться косвенным подтверждением наличия в смоле Пикар как чисто углеводородных молекул, так и более полярных молекул с кислородсодержащими фрагментами.

Сравнение известных параметров растворимости каучуков (СКИ-3=16,9; СКД=17,1; БСК=17,3 (МДж/м<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>.) с  $\delta$  смолы Пикар позволяет предположить как хорошую совместимость смолы Пикар как с отдельными каучуками, так и с их комбинациями.

### Испытания смолы Пикар в резиновых смесях для деталей шин

Смола Пикар была испытана в условиях ОАО «Нижнекамскшина» в рецептуре резиновых смесей, применяемых для изготовления каркаса, боковины и бортовой ленты для легковых и грузовых радиальных шин в сравнении с канифолью сосновой. Содержание канифоли в серийных вариантах смесей зависит от назначения смесей и изменяется в пределах от 2 до 4 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука.



▲ - канифоль; ■ - смола Пикар  
Рис 4. Влияние дозировки канифоли и смолы Пикар на вязкость (рис. 4.1) и клейкость (рис. 4.2) резиновых смесей для боковины

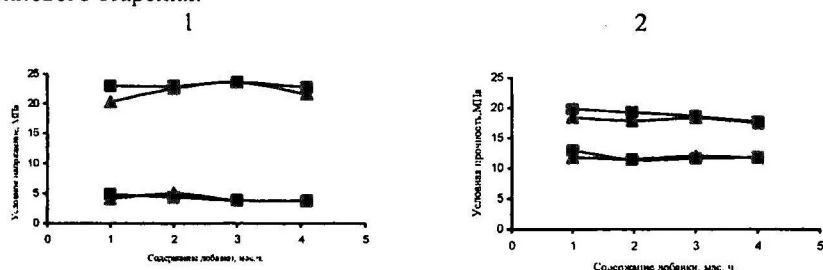
При испытаниях было показано, что смола Пикар очень хорошо совмещается с каучуковой матрицей, что способствует понижению вязкости резиновых смесей по Муни (рис. 4.1) и повышению их клейкости по Тель-Так (рис. 4.2).

При отработке рецептуры смесей было найдено, что оптимальное сочетание свойств резиновых смесей и вулканизаторов достигается при дозировке смолы Пикар 1–2 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Малые дозировки смолы Пикар оказались оптимальными и для вулканизационных характеристик резиновых смесей: наблюдается лишь небольшое замедление процесса вулканизации из-за наличия функциональных групп кислого характера (табл. 4).

Таблица 4 – Вулканизационные характеристики резиновых смесей

Показатели	Содержание добавок в мас. ч. на 100 мас.ч. каучука							
	Канифоль				Пикар			
	1	2	3	4	1	2	3	4
Вискозиметр Муни, 130°C								
$t_5$ , мин.	12,0	11,5	14,2	14,5	15,1	17,2	17,6	19,4
MDR-2000, 155°C								
М мин, дН	2,24	2,17	2,12	2,33	1,85	2,20	2,53	2,36
М макс дН	10,0	11,5	10,2	10,4	10,8	11,1	11,7	11,7
$t_5$ , мин.	2,52	2,61	3,00	3,35	3,15	3,37	4,23	4,38
$t_{50}$ , мин.	4,58	4,17	4,97	5,28	5,35	5,6	5,7	6,57
$t_{90}$ , мин.	8,35	7,20	6,85	9,30	9,72	10,3	11,3	12,2

Физико-механические испытания вулканизатов смесей для боковины, каркаса и бортовой ленты, содержащих канифоль и смолу Пикар, показали очень близкий уровень деформационно-прочностных свойств (рис.5.1 и 5.2) как в нормальных условиях, так и при повышенных температурах и после теплового старения.



▲ - канифоль; ■ – смола Пикар

Рис. 5. Влияние дозировки повысителей клейкости на свойства вулканизатов резиновых смесей для боковины:

Рис. 5.1 - условное напряжение при удлинении 300% (верхние кривые) и условная прочность при разрыве (нижние кривые); Рис. 5.2 - условная прочность при разрыве при 100°C (верхние кривые) и после теплового старения (нижние кривые)

Для выяснения влияния на клейкость резиновых смесей содержания малеинового ангидрида в смоле Пикар были изготовлены и испытаны в смесях для обрезаживания бортовой ленты образцы, при синтезе которых вводилось от 5 до 15% МА. Оценивалась исходная клейкость смесей и ее изменение в процессе хранения заготовок в течение 7 суток (рис. 6)



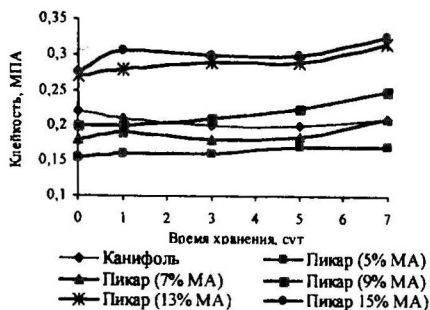


Рис. 6. Влияние состава смолы Пикар и времени хранения полуфабрикатов на клейкость резиновых смесей для бортовой ленты (время контактирования 6 с)

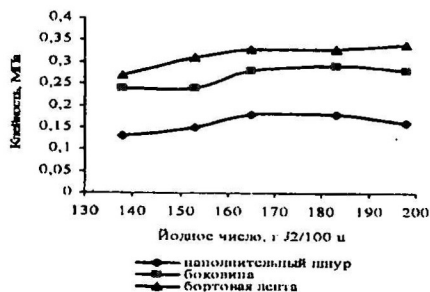


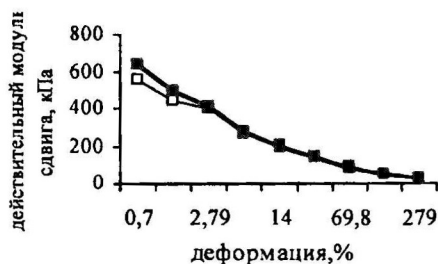
Рис. 7. Влияние йодного числа смолы Пикар на клейкость резиновых смесей (время контактирования 6 с)

Установлено, что при использовании канифоли клейкость резиновых смесей несколько понижается при вылежке заготовок, а в случае смолы Пикар наблюдается прирост показателя или его постоянство при хранении. При этом при содержании МА менее 9% клейкость ниже контроля и существенно его превышает при содержании МА 13-15%. Следовательно, эта дозировка МА является оптимальной и с точки зрения технологии синтеза смолы Пикар, и с точки зрения применения резиновых смесей.

Величина йодного числа (рис. 7) мало влияет на клейкость резиновых смесей любого назначения: показатель находится на одном уровне при значениях йодного числа в пределах 160-180 г J<sub>2</sub>/100 г продукта (по ТУ - не выше 220 г J<sub>2</sub>/100 г).

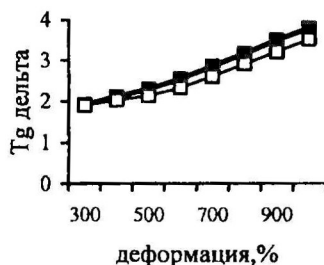
Поскольку при использовании смолы Пикар меняются вязкостные свойства смесей, можно было ожидать изменения процесса диспергирования наполнителей. Степень влияния на процесс диспергирования техни-

ческого углерода была оценена по изменению действительного модуля сдвига (эффект Пейна) при испытаниях на динамическом реометре RPA-2000 (рис. 8). При малых деформациях (от 0,70 до 2,79%), характерных для условий смешения, для резиновой смеси со смолой Пикар наблюдаются более низкие значения G' по сравнению со смесью, содержащей канифоль. Это говорит об уменьшении числа прямых контактов агрегатов технического углерода друг с другом, т.е. улучшении диспергирования. По мере роста амплитуды деформации происходит интенсивное разрушение агрегатов и процессы выравниваются.



□ - смола Пикар 1 мас.ч.

Рис. 8. Степень диспергирования наполнителей в резиновой смеси наполнительного шнура (эффект Пейна)



■ — канифоль 3 мас.ч.

Рис. 9. Технологические свойства резиновой смеси для наполнительного шнура

Более низкие значения тангенса угла механических потерь (рис. 9) для смеси со смолой Пикар во всем диапазоне степеней деформирования, характерных для шприцевания и каландрования, свидетельствует об улучшении перерабатываемости, т.е. технологических свойств резиновых смесей. В резинах следует ожидать снижения гистерезисных потерь и теплообразования.

В табл. 5 представлены результаты испытаний резиновых смесей производственного изготовления для боковины, бортовой ленты и каркаса легковых радиальных шин и их вулканизатов. Полученные результаты свидетельствуют, что опытные резиновые смеси со смолой Пикар по всем показателям соответствуют требованиям технических условий. Положительные результаты расширенных испытаний позволили рекомендовать смолу Пикар для использования в серийном производстве многих типоразмеров радиальных шин в ОАО «Нижнехамскшина» взамен канифоли при изготовлении боковины, надбреккерной прослойки, бортовой ленты, наполнительного шнура.

Высокую эффективность смолы Пикар подтвердили и результаты сравнительных испытаний наиболее известных в мировой резиновой промышленности повысителей клейкости различной природы, таких как Escorez 1102– углеводородная смола (ф. Exxon Mobil), октофор N– фенольная смола на октилфеноле (Россия), Rebitak R7578P – фенолформальдегидная смола на n-трет.октилфеноле (ф. SI Group), Koresin– трет. бутилфенолформальдегидная смола (ф. Basf), смола TP32333 (ф. Sumitomi Bakeitte).

Таблица 5 – Результаты испытаний резиновых смесей производственного изготовления для боковины, бортовой ленты и каркаса легковых радиальных шин

Наименование показателей	Боковина		Бортовая лента		Каркас	
	Канифоль 4,0 мас. ч	Пикар 2,0 мас. ч.	Канифоль 3,0 мас. ч	Пикар 2,0 мас. ч.	Канифоль 2,0 мас. ч	Пикар 1,0 мас. ч.
Свойства невулканизованных смесей						
Вязкость, ед. Муни	63,0	62,0	79,0	76,0	63,0	65,0
Сопрот. подвулк. при 130°C, Т <sub>з</sub> /Т <sub>35</sub> , мин	18,7/22,1	22,0/26,3	35,8/39,7	24,0/30,8	12,0/14,0	14,0/18,0
Условная котезионная прочность, МПа	0,23	0,27	0,52	0,54	0,23	0,27
Клейкость по Тель-Так, МПа (6с/15с)	0,10/0,15	0,20/0,22	0,15/0,16	0,20/0,22	0,20	0,28
Через сутки	0,13/0,16	0,22/0,24	0,20/0,20	0,23/0,25	-	-
Испытания на приборе MDR-2000 при 155°C						
Крутящий момент, дН мин / макс	1,8/9,3	1,8/9,5	2,7/13,8	2,3/15,2	8,2/33,0	10,2/35,4
Время начала подвулканизации, мин.	0,3	0,4	0,4	0,4	6,0	7,0
Время достиж. 50% степ. вулканиз., мин.	0,6	0,6	1,2	1,1	-	-
Время достиж. 90% степ. вулканиз., мин.	1,3	1,3	2,14	2,03	16,8	17,8
Свойства вулканизатов						
Усл. напряжение при 300% улл., МПа	4,9	5,7	11,7	11,3	8,0	7,9
Усл. прочность при растяжении, МПа при 23°C / при 100°C	20,7/11,8	20,1/10,8	18,2/10,7	17,9/10,9	20,8/11,2	20,5/11,6
после теплового старения при 100°Cx72ч.	14,3	16,5	16,8	16,7	12,7	13,2
Относительное удлинение, %	683	620	355	340	607	613
Сопротивление раздиру, кН/м	102	99	72	75	84	87
Твердость по Шору А 23°C/ 100°C	57/50	56/48	74/67	74/69	62	59
Эластичность по отскоку, % 23°C/ 100°C	39/48	38/50	20/35	20/34	43/56	43/56
Усталостная выносливость при многократном растяж. на 150%, тыс. циклов	57,9	54,3	12,4	12,8	360	370
Гистерезисные потери, К/Е	0,38	0,37	-	-	0,35	0,35

Опытные покрышки со смолой Пикар в ряде деталей для легковых комбинированных шин таких модификаций, как всесезонные Кама 205 (165/70 R 13, 175/70 R 13), зимние Кама Flame (205/70 R 16), всесезонные легкогрузовые Кама 218 (225/75 R 16) и И-359 (225/75 R 16), зимние Кама 518 Евро (225/75 R 16) успешно прошли все стадии испытаний. Высокое качество покрышек подтверждается результатами выборочного разрушающего контроля по радиальным срезам (табл. 6) и стендовыми испытаниями. Анализ по показателям прочности связи между слоями покрышки помогает определить соответствие деталей шины заданным значениям их параметров, оценить симметричность расположения, отсутствие расслоений, однородность материалов в шине.

Таблица 6 – Прочность связи между слоями покрышек различного типа

Элементы покрышки	Норма, кН/м, не менее	Кама 205 165/70 R13	Кама 205 175/70 R13	Кама FLame 205/70 R 16	Кама 218 225/75 R 16	И-359 225/75 R 16
протектор–металлокордный брекер	8,8	16,2	14,0	17,2	18,5	14,9
текстильный брекер–металлокордный брекер	7,8	15,8	14,1	14,7	15,9	17,1
брекер–каркас	5,8	13,2	11,5	17,6	14,7	14,0
брекер–брекер	7,8	10,5	10,0	9,2	13,0	12,7
Коэфф. сопротивления качению	Не > 0,0015	0,00140	0,00135	0,00140	0,00135	0,00140

Как следует из данных табл. 6, показатели опытных покрышек за счет стабильности свойств резиновых смесей и полуфабрикатов, улучшения условий и качества сборки практически вдвое превышают нормативные показатели прочности связи между слоями. Стендовые испытания покрышек показали, что во всех случаях снижается коэффициент сопротивления качению.

Все это свидетельствует о том, что при использовании смолы Пикар в среднем на 10% уменьшается силовая неоднородность шины, которую составляют геометрическая неоднородность, приводящая к радиальному и боковому биению, и неоднородность распределения массы, являющаяся причиной статического и динамического дисбаланса. Уменьшение силовой неоднородности радиальных покрышек способствует снижению нагруженности шины, повышению комфортабельности езды и т.п. Снижение коэффициента сопротивления качению способствует экономии топлива.

Кроме того, особенно по сравнению с канифолью сосновой, применение смолы Пикар способствует улучшению санитарно-гигиенических условий труда и повышению экологической безопасности шинного производства за счет существенного снижения газообразных и твердых выбросов в воздух рабочих зон и в атмосферу. Это достигается за счет применения меньших дозировок данного ингредиента, практически полного исключения применения бензина для освежения рабочей поверхности полуфабрикатов перед сборкой, исключения просыпания продукта и образования его отходов при автоматической развеске, снижения пылеобразования и отходов канифоли при исключении операций дробления канифоли и пересыпки мелом. Уменьшение нагруженности шины способствует снижению истираемости покрышек, что уменьшает загрязнение окружающей среды пылью резины.

В ОАО «Нижекамскшина» с использованием смолы Пикар выпущено свыше 10 млн. штук различных типов шин. Экономический эффект только от замены канифоли сосновой на смолу Пикар ежегодно составляет не менее 10,5 млн. руб., а потребность в бензине снижена на 30 т в месяц.

За период с января 2003 года по настоящее время в ООО «Фосфорос» наработано и реализовано свыше 5 000 т смолы Пикар. Смола Пикар внедрена в действующее производство на семи шинных заводах и двух заводах РТИ России и ближнего зарубежья, прошла стадию опытно-промышленных испытаний на заводах Италии, Чехии, Финляндии.

### **ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ**

1. Показана возможность использования маленизированных полупродуктов процесса синтеза изопрена через изобутилен и диметилдиоксан в качестве эффективного отечественного повысителя клейкости резиновых смесей – смолы Пикар.

2. Определены условия подготовки сырья и его взаимодействия с малениновым ангидридом, разработана технология производства смолы Пикар стабильного качества и в удобной для транспортировки и применения выпускной форме.

3. Показано, что рассчитанное теоретически и определенное экспериментально значение параметра растворимости смолы Пикар позволяет предположить ее хорошую совместимость, как с отдельными каучуками, так и с их комбинациями, возможность лучшего диспергирования технического углерода и повышения клейкости резиновых смесей. Все это подтверждено результатами проведенных исследований.

4. Показано, что при применении смолы Пикар в резиновых смесях для деталей шин радиальной конструкции:

- повышаются конфекционные свойств резиновых смесей и их стабильность в процессе хранения полуфабрикатов при использовании небольших (1-2 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука) дозировок смолы Пикар;

- исключаются операции промазывания клеем заготовок протекторов при их шприцевании и операции освежения бензином полуфабрикатов на стадии сборки заготовок покрышек;

- повышается монолитность заготовок покрышек в «сыром» виде вследствие хорошего дублирования полуфабрикатов при сборке, что способствует уменьшению количества дефектов готовой покрышки после вулканизации;

- уменьшается статический и динамический дисбаланс радиальных покрышек и, следовательно, их силовая неоднородность, являющаяся источником колебаний шины при движении автомобиля, в среднем на 10%.

5. Применение смолы Пикар способствует улучшению санитарно-гигиенических условий труда и повышению экологической безопасности шинного производства за счет исключения операций дробления, существенного снижения газообразных и твердых выбросов в воздух рабочих зон и в атмосферу.

6. С использованием смолы Пикар в ОАО «Нижекамскшина» выпущено свыше 10 млн. штук шин различных типоразмеров. Экономический эффект только от замены канифоли сосновой на смолу Пикар ежегодно составляет не менее 10,5 млн. руб.

#### **Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК для размещения материалов кандидатских диссертаций**

1. Шарипов, Э.Н. Углеводородная смола Пикар – новый повыситель клейкости резиновых смесей / Э.Н. Шарипов, Е.Г. Мохнаткина, А.П. Савельчев, Н.А. Охотина и др. // Каучук и резина, 2006. - №2. – С. 21-23.

#### **Научные статьи и материалы конференций**

1. Нигматуллина, А.И. Определение параметров растворимости и совместимости с каучуками смолы Пикар/ А.И. Нигматуллина, Э.Н. Шарипов, Н.А. Охотина // Успехи в химии и хим. технологии. – Т. XX1, 2007. – № 6 (74). – С. 37-39

2. Шарипов, Э.Н. Смола Пикар – повыситель клейкости резиновых смесей шинного назначения / Э.Н. Шарипов, Е.Г. Мохнаткина, Р.С. Ильясов, А.П. Савельчев, Н.А. Охотина //Международная химическая ассамблея ICA-2006. Материалы научно-практической конференции «Полимерные материалы XXI века» – Москва, 2006. – С. 26-27.

3. Шарипов, Э.Н. Повыситель клейкости резиновых смесей – углеводородная смола Пикар / Э.Н. Шарипов, Н.А. Охотина, А.П. Савельчев, Е.Г.

Шарипов, А.П. Савельчев, М.Ф. Ильязов.// Тезисы докладов XIII международной научно-практической конференции «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технология - 2007» – Москва, 2007. – С.144.

5. Охотина, Н.А. Углеродородная смола Пикар – повыситель клейкости резиновых смесей/ Н.А. Охотина, Е.Г. Мохнаткина, Э.Н. Шарипов, А.П. Савельчев.// Тезисы докладов XVIII Менделеевского Съезда по общей и прикладной химии: В 5 т.; т. 2. – М.: Граница, 2007. – С.1223.

6. Шарипов, Э.Н. Результаты освоения повысителя клейкости резиновых смесей – смолы Пикар/ Э.Н. Шарипов, А.И. Нигматуллина, Н.А. Охотина //Тезисы докладов XII Международной конференции студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка ВМС» – VI Кирпичниковские чтения – 2008. – С.136.

7. Ильязов, М. Ф. Освоение новой технологической добавки для шинных резин - смолы Пикар / М. Ф.Ильязов, Н.А. Охотина, Е.Г. Мохнаткина, Э.Н. Шарипов, А.П. Савельчев //Тезисы докладов международной научно-практической конференции Днепропетровск, – 2008. – С.69.

Соискатель



Э.Н. Шарипов

$$10 =$$